

UNITED STATES PATENT APPLICATION  
OF  
ERICH FRAUENDORFER  
AND  
WERNER KLOCKEMANN  
FOR  
**PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF POLYURETHANE AND/OR  
POLYUREA BY USE OF AMINE-N-OXIDE CATALYSTS AND COMPOSITION  
CONTAINING AMINE-N-OXIDES**

DEPOSITED IN U.S. POSTAL SERVICE - 01/18/02

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

"Express Mail" Mailing Label: EL 903127036 US  
Date of Deposit: January 18, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service by "Express Mail Post Office To Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to:

Box Patent Application  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

ABC/CJ

Alan B. Clement, Registration No. 34,563

**Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Amin-N-oxid-Katalysatoren und Zusammensetzungen enthaltend Amin-N-oxide**

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Aminoxiden als Katalysator und eine Zusammensetzung enthaltend ein Aminoxid, ein Polyisocyanat mit zumindest zwei Isocyanatgruppen und eine Verbindung mit zumindest zwei reaktiven Wasserstoffsäto men.
- 10 Als Polyurethane (PUR) werden Polymere mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung bezeichnet. Allen Polyurethanen ist gemeinsam, dass sie nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren hergestellt werden und als charakteristisches Kettenglied Urethan-Gruppen aufweisen. Der Anteil der Urethan-Gruppen gegenüber anderen die Monomereinheiten verknüpfenden Gruppen kann jedoch von untergeordneter Bedeutung sein. Neben der Urethan-Bindung können unter anderem Harnstoff-, Amid-, Biuret-, Acylharnstoff-, Uretonimin-, Isocyanurat- und Carbodiimid-Bindungen durch die Isocyanat-Reaktion ausgebildet werden.
- 15 20 In vielen industriell bedeutenden Polyurethan-Kunststoffen verknüpfen die Urethan- gruppen Polyalkylenether- oder Polyestersequenzen, die ihrerseits Molekulargewichte von 150 bis 8000 g/mol aufweisen können.
- 25 Bedingt ist die Vielfalt möglicher Verknüpfungen nicht nur durch die Reaktivität der Isocyanat-Bindung, sondern auch durch die Vielzahl unterschiedlicher gegenüber der Isocyanat-Gruppe reaktionsfähiger Monomere. Weiterhin können hinsichtlich ihrer Funktionalität unterschiedliche Monomere gleichzeitig nebeneinander eingesetzt werden. Die gebräuchlichsten Monomere neben den Diisocyanaten weisen Alkohol-, Carbonsäure- und/oder Amin-Gruppen auf. Daneben spielt aber auch die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit sich selbst zu Polyisocyanuraten und mit Wasser eine wichtige Rolle.
- 30 35 Die NCO-Gruppe ist sehr empfindlich gegenüber Katalysatoren der verschiedensten Art, wobei das Ausmaß der Reaktionsbeschleunigung je nach Reaktionstyp sehr unterschiedlich ist. Sowohl Lewis-Basen als auch Lewis-Säuren sind wirksame Katalysatoren. Die wichtigsten Lewis-Basen sind tertiäre Amine unterschiedlichster Struktur. Die wichtigsten katalytisch wirkenden Lewis-Säuren sind zinnorganische Metall-

5 Verbindungen. Die Katalysatoren werden oft als System, d.h. als Kombination mehrerer Katalysatoren, etwa einer Lewis-Base mit einer Lewis-Säure, eingesetzt. Der Katalysator/das Katalysator-System wird zur Beschleunigung von zwei manchmal drei Hauptreaktionen eingesetzt, die gleichzeitig und oft in Konkurrenz zueinander ablaufen.

10 Eine dieser Reaktionen (Kettenverlängerungsreaktion) ist die kettenverlängernde Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion, bei der ein hydroxylhaltiges Molekül mit einem isocyanathaltigem Molekül unter Bildung eines Urethans reagiert. Bei dieser Reaktion wird ein sekundäres Stickstoffatom in den Urethangruppen erzeugt. Sind neben den Hydroxylgruppen auch noch andere reaktive Wasserstoff aufweisende Gruppen, wie etwa Amin-Gruppen, anwesend, tragen auch andere chemische Verknüpfungen (z.B. Harnstoff-Gruppen) zum Kettenaufbau bei.

15 Ein weiterer Reaktionstyp ist die vernetzende Isocyanat-Urethan-Reaktion (Vernetzungsreaktion oder auch Gelreaktion), bei der ein isocyanathaltiges Molekül mit einer Urethangruppe reagiert, die ein sekundäres Stickstoffatom enthält.

20 25 Die für viele Polyurethane mit Zellstruktur wichtige weitere Reaktion ist die Isocyanat-Wasser-Reaktion, bei der ein Molekül mit Isocyanat-Endgruppe unter Bildung einer Harnstoff-Gruppe verlängert wird und Kohlendioxid erzeugt. Das freiwerdende Gas wirkt als Treibmittel, um den Schaum zu blähen oder das Blätten des Schaums zu unterstützen. Diese Reaktion wird auch als Blas- oder Treibreaktion bezeichnet. Durch die Isocyanat-Wasser-Reaktion wird „in-situ“ entweder das gesamte Gas oder auch nur ein Teil davon für die Schaumreaktion erzeugt.

30 Alle drei Reaktionen sollen mit optimal aufeinander abgestimmter Geschwindigkeit verlaufen. Darüber ist es oft gewünscht, dass das Ausmaß an der Gesamtaktivität in Bezug auf einen der oben genannten Reaktionstypen phasenverschoben ist, damit eine gute Schaumstruktur erhalten wird. Wenn die Kohlendioxidentwicklung im Vergleich zur Kettenverlängerung zu rasch verläuft, fällt der Schaum zusammen. Wenn die Kettenverlängerung im Vergleich zur Kohlendioxidentwicklung zu rasch erfolgt, wird die Steighöhe des Schaums begrenzt. Bei Fehlen einer ausreichenden Vernetzung (Gelreaktion) ist der Schaum nicht stabil.

35 Je nach gewünschter Aushildung der Polyurethan-Kunststoffe (Weichschaumstoffe, Blockshaumstoff, Beschichtung, Klebstoff, Dichtmittel etc.) kann ein anderes Ver-

halten gewünscht sein. Für Weichschaumstoffe ist z.B. eine starke Vernetzung in der ersten Schaumbildungsphase unerwünscht, weil diese bedingt durch die hohe Viskosität bzw. hohe Feste des Schaums eine ausreichende Steighöhe des Schaums und ein Ausbilden eines Schaums geringer Dichte und verhindert.

5

Tertiäre Amine sind als Katalysatoren für alle drei Reaktionstypen bekannt, wobei die tertiären Amine je nach Struktur ein sehr unterschiedliche Verhalten gegenüber Kettenverlängerungsreaktion, Vernetzungsreaktion, Blasreaktion zeigen können. Einige wenige der tertiären Amine, sind z.B. im wesentlichen ausschließlich für die Isocyanat-Wasser-Reaktion wirksame Katalysatoren (z.B. Dimorpholinodiethylether). Viele tertiäre Amine sind allerdings keine guten Katalysatoren für die Kettenverlängerungsreaktion, weshalb bei Verwendung dieser Katalysatoren oft Präpolymere eingesetzt werden.

10

15 Die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung von höhermolekularen vorzugsweise Polyester- oder Polyetheresterpolyolen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten ist bekannt und wird in zahlreichen Patent- und Literaturveröffentlichungen beschrieben. Polyurethan-Schaumstoffe werden insbesondere für Möbel, Matratzen, Liegen und Sitzpolster eingesetzt.

20

25 Es ist auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator bereitzustellen, der es erlaubt, emissionsarme bzw. emissionsfreie Polyurethane herzustellen und/oder die sehr störenden Geruchsbelästigungen der Amine während des Arbeitsprozesses zu eliminieren bzw. ganz wesentlich zu reduzieren. Emissionsarme bzw. emissionsfreie PU-Schaumstoffe im Sinne der Erfindung sind solche, die sowohl sehr niedrige Fogging-Werte (Niederschlag von organischen Verbindungen auf Oberflächen) als auch sehr niedrige VOC-Werte (volatile organic compounds), d.h. eine sehr geringe Tendenz zur Freigabe gasförmiger organischer Verbindungen, aufweisen.

30

35 Die zunehmende Sensibilisierung der Verbraucher gegenüber vermeidbaren Belastungen durch Chemikalien und der sich erweiternde Personenkreis mit allergischen Reaktionen gegenüber Chemikalien in der Raumluft erfordert eine möglichst umfassende Reduzierung aller flüchtigen Bestandteile in Polyurethan-Kunststoffen. Nachteil der bekannten Aminkatalysatoren für Polyurethanskunststoffe ist dass diese häufig einen deutlich wahrnehmbaren Geruch enthalten, während diese bei den erfundungsgemäßen Katalysatoren wegen der niedrigen Flüchtigkeit nicht der Fall ist.

- Ein weiterer Nachteil bekannter tertiärer Amin-Katalysatoren ist, dass diese bis zum Einbau – soweit diese eingebaut werden – häufig leicht flüchtig sind und die Balance zwischen ausreichender Fließfähigkeit und schneller Endaushärtung oft schwierig einzustellen ist. In Anwendungen, bei denen eine Hohlräumausfüllung durch den Schaum gewünscht ist, z.B. bei Kühlschranksanwendungen, kann eine geringe Fließfähigkeit und in Bezug auf die geringe Fließfähigkeit eine zu schnelle Aushärtung zu einer unzureichenden Ausfüllung der Hohlräume führen.
- Diese und andere Aufgaben werden erfahrungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen durch Umsetzung von
- (A) Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen mit
- (B) Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, wobei zumindest einer der Katalysatoren
- (C) ein Aminoxid ist bzw. eine Aminoxid-Gruppe enthält; und eine Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) bis (C).
- Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche bzw. nachfolgend erläutert. Die im erfahrungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Ausgangskomponenten sind nachstehend unter (1) bis (8) beispielhaft erläutert.
- (1) **Polyisocyanate** (Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen)
- Als Polyisocyanate eignen sich die bekannten organischen, z. B. aliphatischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und vorzugsweise aromatischen Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen.
- Gebräuchliche Vertreter aliphatischer Polyisocyanate sind z.B. 1,6-Diisocyanato-hexan, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanato-methyl-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, trimeres Hexandiisocyanat und 2,6-Diisocyanato-hexansäuremethylester. Gebräuchliche aromatische Polyisocyanate sind 2,4-Diisocyanato-toluol, 1,5-Diisocyanato-naphthalin und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.
- Im einzelnen seien als aromatische Polyisocyanate beispielhaft genannt: 4,4- und 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Mischungen aus MDI-Isomeren und Po-

DEUTSCHE  
PATENT-  
OBERHOFT

lyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten, 2,4- und 2,6-Toluylens-diisocyanat (TDI) sowie die entsprechenden handelsüblichen Isomerenmischungen.

- 5 Geeignet sind auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Verbindungen mit Polyisocyanaten erhalten werden. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Bitter-, Allophanat-, Isocyanurat- und vorzugsweise Carbodiimid-, Uretonimin- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate.
- 10 Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 2 bis 16 Gew.-% oder Quasiprepolymeren Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 16 bis 32 Gew.-%, die hergestellt werden durch Umsetzung von Diolen, Oxalkylenglykolen und/oder Polyoxyalkylenglykolen mit Polyisocyanaten. Vorzugsweise ist das Polyisocyanat bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit.
- 15

## (2) Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen

- 20 Hierfür kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die gegenüber der Isocyanat-Gruppe zumindest zwei reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Dies sind etwa organische Verbindungen mit Amin- (N-H), Hydroxy- (O-H) und/oder Säure- (C(=O)-O-H) Gruppen. Die bei der Herstellung von Polyurethanen üblichen H-funktionellen vorzugsweise höhermolekularen Verbindungen sind Polyether- und Polyesterpolyole, aber auch Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltige Polyacetale und hydroxylgruppenhaltige aliphatische Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole, wie etwa Polypropylenoxid oder Polyethylenoxid bzw. deren Copolymerisate, die mit Hilfe di- oder mehrfunktioneller Alkohole als Startermoleküle hergestellt worden sind. Die Polyether-Komponente weist vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 150 bis 8000 g/mol, insbesondere 300 und 3000 g/mol, und eine Funktionalität von 1,5 bis 3 auf.
- 25

- 30 Zur Herstellung der erfundungsgemäß eingesetzten Polyester werden di- und trifunktionelle Polyole mit Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden polykondensiert. Geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, 2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin und Hexanitol. Geeignete Dicarbonsäuren bzw. Anhydride sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure. Die Polyester weisen vorzugsweise ein

000000000000000000000000

Isophthalsäure. Die Polyester weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 300 und 3000 auf und eine verhältnismäßig hohe Hydroxylzahl bei einer verhältnismäßig niedrigen Säurezahl.

- 5 Geeignet sind auch Mischungen aus Polyetherpolyolen und Polyether-polyaminen. Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden.
- 10 Zu den einsetzbaren Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.
- 15 Harnstoffgruppen lassen sich in die erfundungsgemäß hergestellten Polyurethane durch Einsatz von Wasser oder Diaminen einführen. Ethylen diamin, 1,2-Propylendiamin, Diaminocyclohexan oder Piperizin wirken z.B. als Kettenverlängerer oder Vernetzungsmittel. Polyurethan-Präpolymere mit Amin-Endgruppen sind reaktiver als solche mit Hydroxygruppe, so daß diese Polyurethane schneller aushärten. Ebenso können Verbindungen mit Polymercapto-Gruppen eingesetzt werden.
- 20
- (3) **Niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/ oder Vernetzungsmittel**  
(fakultativ)
- 25 Als derartige Mittel kommen polyfunktionelle, insbesondere di- und trifunktionelle, Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis ungefähr 400 g/mol, vorzugsweise von 62 bis ungefähr 300 g/mol, in Betracht. Verwendet werden beispielsweise Di- und/oder Trialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin und Triethanolamin, aliphatische Diole und/oder Triole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatom im Alkylenrest, wie z. B. Ethan-, 1,4-Butan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan, Wasser und niedermolekulare Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte, hergestellt aus den vorgenannten Dialkanolaminen, Trialkanolaminen, Diolen und/oder Triolen sowie aliphatischen und/oder aromatischen Diaminen.
- 30
- 35 Vorzugsweise eingesetzt werden Dialkanolamine, Diole und/oder Triole und insbesondere Ethandiol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethanolamin, Trimethylolpropan,

Pentaerythrit, Glycerin oder Hexantriol oder Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Verbindungen. Aber auch einige der weiter unten beschriebenen erfundungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können bei Einbau wegen ihrer mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen als Vernetzer wirken.

5

#### (4) Treibmittel (fakultativ)

10 Im Bereich der Polyurthan-Schäume werden physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt. Besonders geeignet sind Substanzen, welche gegenüber den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten inert sind und Siedepunkte über 20°C, vorzugsweise über 40°C, bei Atmosphärendruck aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Substanzen sind niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise n/i-Butan, Pentan, cyclo-Pantan, Ether wie Dimethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. R134a und R152a, lösungs- oder komplex gebundenes Kohlendioxid oder „Reaktiv-Kohlendioxid“ (z.B. Carbamid-Verbindungen).

20 Zu den Treibmitteln, welche zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen verwendet werden, gehören auch Wasser, oder in Bezug auf PU-Monogeschäume Luftfeuchtigkeit, die mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid als Treibgas reagiert.

#### (5) Flammenschutzmittel (fakultativ)

25 Zur Erhöhung der Flammwidrigkeit unter gleichzeitiger Reduzierung der Rauchgasdichte im Brandfalle werden als Flammenschutzmittel beispielsweise halogenierte, organische Verbindungen vorzugsweise Phosphorsäureester in wirksamen Mengen verwendet. Weiterhin kommen als Flammenschutzmittel halogenierte, meistens bromierte, aromatische Polyesterpolyole, Melamin-Derivate, Stärke, Phosphorverbindungen, wie z.B. Trikresylphosphat, einbaubare Phosphorverbindungen und anorganische Salze und vorzugsweise modifizierte oder unmodifizierte Ammoniumpolyphosphate zum Einsatz.

35

#### (6) Stabilisatoren (fakultativ)

Zur Vermeidung von Kollapsen und zum Aufbau einer feinen, gleichförmigen Zellstruktur werden Schaumstabilisatoren eingesetzt. Dabei handelt es sich um oberflä-

chenaktive Substanzen, hauptsächlich polyethermodifizierte Polysiloxane, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien Silikonöle wie Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerivate und andere Organopolysiloxane, ox(C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylierte (C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>)-Alkylphenole und ox(C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylierte(C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>)-Fetalkohole.

#### (7) Weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (fakultativ)

Der Reaktionsmischung können gegebenenfalls auch noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Stoffe, Porenregler, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente und Füllstoffe, Weichmacher, Trocknungsmittel, Füllstoffe, latente Härter, Haftungsverbesserer, Weitere mögliche Zusätze sind Hydrolysestabilisatoren, Oxydationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel oder auch Farbstoffe, vorzugsweise in Form von Farbpasten.

#### (8) Weitere Katalysatoren (fakultativ)

Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können, zumindest bezogen auf den gesamten Herstellungsprozess, in Kombination mit anderen Polyurethan-Katalysatoren eingesetzt werden. Dies können basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Bis-(dimethylaminopropyl)-ether, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, N,N,N',N'-Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)ethyleniamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, Tris-(dialkylaminoalkyl)-hexahydrotriazin, Di-(4-dimethylaminocyclohexyl)-methan, Bis-(dimethylaminoethyl)ether, Tetramethylguanidin und Bis-dimethylaminomethylphenol und insbesondere Triethylendiamin (1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan) sein.

Daneben aber auch Imidazol, N-Alkylimidazole, insbesondere N-Propylimidazol, Bisdimethylamino(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>)-alkylether, Dimorpholinodialkylether, insbesondere Bisdimethylaminodiethylether, Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>)-alkanole, insbesondere Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol, N,N,N',N',N'-Pentamethyldi-propylentriamin, N,N,N',N',N'-Pentamethyldiethylentriamin, N',N'-Dimethylaminooethyl-N-methylalkanolamine, insbesondere N',N'-Dimethylaminooethyl-N-methyl-ethanolamin N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethyl-bis(aminoalkyl)ether insbesondere

N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethyl-bis(aminoethyl)ether, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)amino-alkanole, insbesondere N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)amino-2-propano), 1,3-Bis(dimethylamino)-alkanole insbesondere 1,3-Bis(dimethylamino)-2-propano), N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamin und N,N,N',N'-Tetramethyliminobispropylamin,

Genannt seien auch N-(2-Hydroxypropyl)imidiazol, N-(2-Hydroxyethyl)imidiazol, Tris(3-dimethylamino)propylamine, 1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)hexahydrotiazin, Bis-(dimethylaminopropyl)amino-2-propanol, Dimethylaminopropyldipropylamin, N-Methylcyclohexylamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, N,N-Dimethylpiperazin, 1-Dimethylaminoethyl-4-methylpiperazine, N,N-Dimethylaminoethyl-N'-methylaminoethanol, N-(3-Aminopropyl)imidazol und Bis-(dimethylamino-propyl)amino-2-propanol.

Ebenso geeignet sind deren Ammoniumsalze, z.B. als mit organischen Säuren geblockten tertiäre Amine.

Geeignet sind jedoch auch Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Kaliumacetat oder insbesondere Metallsalze organischer Verbindungen, insbesondere des Wismuts und Zinns, wie Dialkylzinn dicarbonsäureester (z.B. Dibutylzinn dilaurat oder Zinn-diethylhexoat), Kaliumoctoate, Bleioctoat, Zinndioctoat, Dibutylzinn-bis-dodecylmercaptit, Dibutylzinn mercaptid und Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbamat.

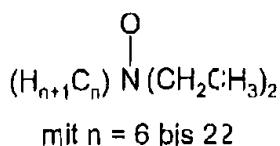
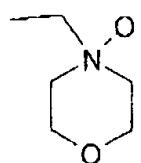
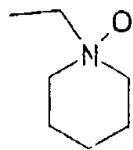
Die erfundungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können zusammen mit den tertiären Amine oder metallorganische Verbindungen (Metallsalzen organischer Verbindungen) verwendet werden.

Im Rahmen der Erfindung können die Polyurethane nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren hergestellt sein. Die Polyurethan-Schaumstoffe können nach dem One-Shot-Verfahren durch Vermischen von zwei Komponenten hergestellt werden. Hierfür müssen die beiden Komponenten vor Herstellung der Polyurethane nur noch intensiv gemischt werden. Die Reaktionsmischungen können in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen sowie zu Blockschaumstoffen verschäumt werden. Nach dem One-Shot-Verfahren werden Polyurethane, ggf. auch in Anwesenheit von Lösungsmitteln, in Gegenwart sämtlicher Reaktionskomponenten hergestellt.

DOKT. DIPL.-ING. H. W. KÜHN

- Man unterscheidet hiervon das Präpolymererverfahren. Polyurethan-Präpolymere sind Zwischenstufen der Isocyanat-Polyaddition. Man unterscheidet NCO-Präpolymere mit endständigen NCO-Gruppen und Hydroxy-Präpolymere. Die NCO-Präpolymere haben eine besondere Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ausgehärtet werden können. Sie werden durch Umsetzung von Di- bzw. Polyhydroxyverbindungen mit einem molaren Überschuß an Di- bzw. Polyisocyanat erhalten. Diese Gemische können noch einen beträchtlichen Prozentsatz des monomeren Isocyanates enthalten.
- 5
- 10 Zweikomponentensysteme bestehen meist aus einer Polyhydroxylkomponente - die auch schon durch ein Diisocyanat zu einem Präpolymer mit endständigen OH-Gruppen verlängert sein kann - als Hauptkomponente und einem Isocyanat-Addukt als Vernetzer. Zweikomponentensysteme sind bevorzugt.
- 15
- 20 **Aminoxid - Katalysatoren**
- Gegenstand der erfundungsgemäß eingesetzten Katalysatoren sind Aminoxide, genauer gesagt Amin-N-Oxide. Aminoxide sind erhältlich durch Reaktion von organischen tertären Aminen mit Sauerstoff und Peroxidverbindungen. Diese enthalten die Gruppe  $-N^+-O^-$ , die eine polare Bindung ( $-N^+-O^-$ ) aufweist.
- 25 Aminoxide sind an sich bekannt und finden als Tenside in Waschmitteln und in Haarpflegemitteln Anwendung.
- 30 Besonders bevorzugt weist das Aminoxid zumindest einen Kohlenwasserstoffrest mit  $\beta$ -Wasserstoffatom auf. Das Aminoxid kann z.B. durch folgende allgemeine Formel dargestellt werden:
- $$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ R^2 - N - O \\ | \\ R^3 \end{array}$$
- worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 8, Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt für Ethyl-, Propyl- oder Butyl steht. Es ist ebenso möglich, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und/oder  $R^3$  Teil einer oder mehrerer cyclischer Ringe sind. Corignato-Verbindungen sind etwa:
- 35

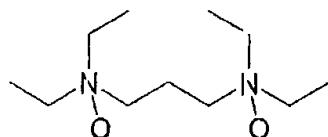
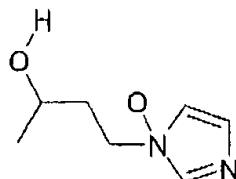
5



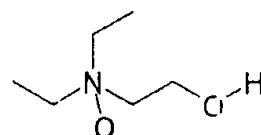
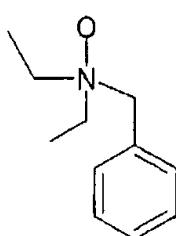
10

Der Kohlenwasserstoff-Rest kann seinerseits Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefel, beispielsweise in Form von Hydroxygruppen, Immin-, und/oder Aminogruppen oder Ethergruppen tragen. Weiterhin kann das Aminoxid ein oder mehrere Aminoxid-Gruppen tragen. Beispielhaft seien die Aminoxide der oben unter (8) genannten tertiären Amine, Tris(3-diethylaminopropyl)amin-N-oxid oder die nachfolgend dargestellten Verbindungen genannt.

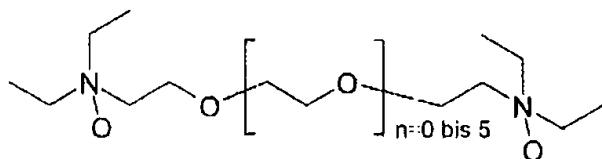
15



20



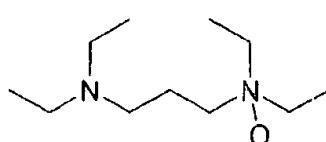
25



30

Es ist auch möglich das Aminoxid anderer katalytisch aktiver Gruppen, wie eine weitere tertiäre Aminogruppe trägt. Beispielhaft ist eine derartige Verbindung nachfolgend dargestellt.

35



Derartige Verbindungen sind einfach auf den entsprechenden Tertiären Diaminen durch partielle Oxidation mit Sauerstoff und/oder Peroxid-Verbindungen wie Was-

DEUTSCHE PATENT- UND MARKENBÜRO

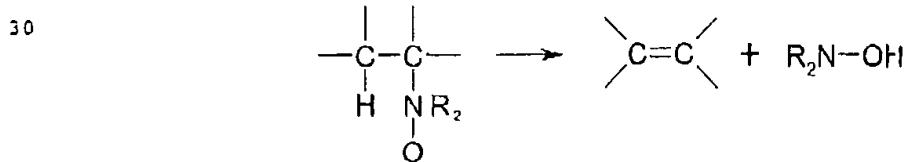
serstoffperoxid erhältlich. Weitere Aminoxide bzw. deren Herstellung sind im Hau-  
ben-Weyl, Teil I, Band E16a, S.404-420 und in der US 3,503,700 offenbart, deren  
Inhalt hiermit auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht wird.

5 Das Aminoxid ist meist zu 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise zu 0,01 bis 2 Gew.-%,  
besonders bevorzugt zu 0,05 bis 1 Gew.-% in der Zusammensetzung, bezogen auf die  
Menge an eingesetzter Verbindung mit reaktiven Wasserstoffatomen, enthalten. Das  
Aminoxid wird vorzugsweise in gelöster Form eingesetzt. Lösungsmittel kann sein  
Wasser, insbesondere für PU-2-Komponentenschäume, oder andererseits Dihydroxy-  
alkane, Glykolether, 5-Hydroxy-1,3-dioxan (CAS-Nr=4740-78-7), 4-Hydroxy-  
methyl-1,3-dioxolan (deren Mischung Glycerolformal genannt wird), insbesondere  
für nicht wasserhaltige Formulierungen.

15 Besonders bevorzugt ist das Aminoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
Triethylamin-N-oxid, N-Ethylmorpholinoxid, N-Methylmorpholinoxid, Diethyloctyl-  
amin und Diethylcyclohexylamin-N-oxid.

20 Die erfundungsgemäß eingesetzten Aminoxide erweisen sich auch deshalb als inter-  
essante Katalysatoren, weil diese – soweit sie bei erhöhten Temperaturen einen Al-  
kylrest eliminieren – ein gegenüber der Isocyanatgruppe reaktives und einbaubares  
Amin-Derivat bilden können.

25 Ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass sich im  
Wege der Hydro(dialkyloxidoammonio)elimination (Cope Eliminierung) ein fünf-  
gliedriger Übergangszustand ausbildet, der unter Bindungsverschiebung eines β-  
Wasserstoffatoms und Bindungsbruch der N-C Bindung einen der Alklyreste in Form  
eines Olefins und unter Bildung eines (N)-Hydroxyl-(N)-Dialkylamin-Derivates eli-  
miniert.



35 Das (N)-Hydroxyl-(N)-Dialkylamin weist eine gegenüber der Isocyanat-Verbindung  
reaktives Wasserstoffatom auf und wird somit in die Polymermatrix des Polyurethans  
bzw. Polyharnstoffs wirkungsvoll eingebaut.

Die Spaltung wird in der Regel thermisch initiiert, wobei die Temperatur maßgeblich von der Struktur des Aminoxids beeinflusst wird. So erfolgt die Spaltung einiger Aminoxide beispielsweise erst bei Temperaturen von 130 bis 150°C. Dies gilt z.B. für N-Ethylmorpholin-N-oxid.

Das Oxid des N-Diethylcyclohexylamins eliminiert dagegen Ethen schon bei Temperaturen von größer 50°C. Das jeweils entstandene Hydroxylamin kann mit noch nicht umgesetzten Isocyanatgruppen reagieren und wird so in den PUR-Kunststoff wirkungsvoll eingebaut. Das freiwerdende Olefin kann entweichen, wobei die freigesetzte Menge aufgrund der geringen Einsatzmenge gering ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminoxide mit mehr als einer Aminoxid-Gruppe wirken als Kettenverlängerer (mindestens 2 Aminoxid-Gruppen) oder als Vernetzer (mindestens 3 Aminoxid-Gruppen). Dies kann für die physikalischen Eigenschaften gezielt eingesetzt werden, z.B. kann hierdurch die Hydrolyseempfindlichkeit der Polyurethanskunststoffe verringert werden. Es kann weiterhin interessant sein, ein Aminoxid mit mehr als einer Aminoxidgruppe als Katalysatoren einzusetzen, um im Reaktionsverlauf eine späte und gezielte Endaushärtung zu erreichen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane oder Polyharstoffe können zur Herstellung von Weichschläumen, Hartschläumen, Klebstoffen und Elastomeren eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, die in Bereichen eingesetzt werden, bei denen niedrige Fogging-Werte gefordert werden, wie im Automobil-Innenraum, bei Sitz- oder Liegepolstern oder für die Textilausrüstung.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist gegenüber den bekannten PUR-Katalysatoren eine Reihe von Vorteilen auf. Überraschenderweise sind die ausgehärteten PUR-Kunststoffe geruchlos und weisen im Gegensatz zu Amin-katalysierten Kunststoffen keinen unangenehmen Geruch auf. Weiterhin ist bei der Herstellung von PUR-Schläumen der Druckaufbau beim Schaumaufbau überraschenderweise moderater und die Steighöhe größer verglichen mit der Verwendung von tertiären Amin als Katalysatoren.

Zur Charakterisierung des gebildeten Schaums wird üblicherweise eine Steighöhen- oder Steigprofilmessung durchgeführt. Hierbei wird in einem geeigneten Gefäß das

Expansionsverhalten einer Schaumprobe als Höhenveränderung gemessen und eine Startzeit, sowie eine Steigzeit bestimmt. Die Startzeit wird dabei dem Beginn der Reaktion von Hydroxylgruppe und Isocyanat gleichgesetzt, während die Steigzeit, der Zeitraum ist, der bis zum Erreichen der maximalen Steighöhe benötigt wird.

5

Bevor der Aushärtvorgang der PUR-Kunststoffs abgeschlossen ist, steht im wesentlichen bedingt durch die Treibreaktion, der Schaum unter einem Expansionsdruck, da stabile Zellwände ein Entweichen des sich bildenden Gases verhindern. Die auftretenden Druckkräfte können so groß sein, dass sie zu einer Zerstörung des ein- oder auszuschäumenden Bauteils führen. Diese Druckkräfte werden üblicherweise als Steigdruck gemessen.

15

Die erfundungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe zeichnen sich durch den Einsatz bestimmter Katalysatoren aus. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe werden die Ausgangskomponenten (1) bis (2) eingesetzt und gegebenenfalls die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (3) in Gegenwart von Treibmitteln (4), und gegebenenfalls Flamschutzmitteln (5) sowie weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ((6) bis (8)).

25

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 45 bis 80 °C, wobei solche Mengenverhältnisse zur Reaktion gebracht, dass pro NCO- Gruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 und insbesondere ungefähr 1, reaktive(s) Wasserstoffatom(e) gebunden an die Ausgangskomponenten (2) und ggf. vorliegen und, sofern Wasser als Treibmittel eingesetzt wird, das Molverhältnis von Äquivalente Wasser zu Äquivalente NCO-Gruppe 0,5 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,7 bis 0,95 : 1, beträgt.

30

Mit den erfundungsgemäßen Katalysatoren können sowohl weichelastische, semiflexible Schaumstoffe und Integralschaumstoffe hergestellt werden. Bevorzugt sind PU-Weichschaumstoffe, die als Block- oder Formweichschäume für alle üblichen Anwendungen, insbesondere Blockweichschäume für den Polsterbereich, insbesondere Matratzen, zur Schallisolierung, für Innenausstattungen von Automobilen und zur Herstellung von Laminaten, hergestellt werden können. Weiterhin bevorzugt sind PUR-Klebstoffe und PUR-Elastomere.

35

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Anwendungsbispielo nicht erläutert:

DRAFT 05/2020

### Synthese von N-Ethylmorpholin-N-oxid

100 g N-Ethylmorpholin wurden mit 100 ml Methanol versetzt. Zu dieser Lösung  
5 gab man langsam 101 ml 35 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dabei ließ man die Temperatur nicht über  
60°C steigen. Nach Beendigung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe wurde die Temperatur der Mi-  
schung solange weiter bei 50 bis 60°C, gehalten, bis der Amingeruch verschwindet.  
10 Man ließ abkühlen und gab dann eine kleine Menge von Platin auf Aktivkohle (5%)  
zu, um den Überschuss an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu eliminieren. Nach Beendigung der Sauerstoffent-  
wicklung wurde durch einen Faltenfilter filtriert. Das Methanol wurde am Rotations-  
verdampfer abgezogen. Die zurückbleibende klare, farblose Lösung wurde bei 50°C  
am Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Man erhielt 108 g an N-  
Ethylmorpholin-N-oxid Hydrat als Öl, das einige Zeit nach dem Abkühlen erstarrte.  
94 % Ausbeute bezogen auf das N-Ethylmorpholin.

15 **Herstellung von Polyurethanschäumen unter Verwendung von N-  
Ethylmorpholinoxid bzw. Dimethylcyclohexylamin.**

20 Zur Herstellung eines Polyurethanschaums (Hartschaums) werden folgende Kompo-  
nenten zusammengegeben:

*Tabelle 1*

|    | <b>Polyolblend:</b>                                 | <b>Teile bez. auf das Gew.</b> |
|----|---|--------------------------------|
|    | Caradol® LP 585-01 (Polyoxyalkylenpolyol, Huntsman) | 70 Teile                       |
| 25 | TR 310 (trifunktionelles Rizinuspolyol)             | 30 Teile                       |
|    | TCPP (Trichlorpropylphosphat)                       | 7 Teile                        |
|    | Stabilisator PC Stab® SN 59 (Nitroil)               | 1,5 Teile                      |
|    | Wasser  | 1,7 Teile                      |
|    | 110 g Blend der vorgenannten Komponenten            |                                |
| 30 | <b>Treibmittel</b> Pentan (= 14 g)                  | 11 Teile                       |
|    | <b>Katalysator</b> (DMCHA / EMO)                    | 1 Teil / 0,6 Teile             |
|    | <b>Isocyanat</b> Caradate® 30 (MDI, Huntsman)       | 188 Teile                      |

35 Als Katalysatoren wurden 0,6 Teile N-Ethylmorpholin-N-oxid (EMO) bzw. als Ver-  
gleichsversuch Dimethylcyclohexylamin (DMCHA, 1 Teil) eingesetzt.

Polyol-Komponenten, Treibmittel, Wasser, TCPP, Silikon-Verbindung (SN 59) und Katalysator wurden in einem Pappgefäß und einer Rührerdrehzahl von 3000 U/min vorgemischt. Darauf erfolgte die Zugabe des Isocyanates, wobei das Rühren kurzzeitig (ca. 12 sec) fortgesetzt wurde.

5

Der entstandene Schaum wird nach 2 h Aufschäumen aufgeschnitten und optisch beurteilt. Der Schaum entspricht optisch bezüglich der Korngrößen und der Bläschenverteilungen den mit Aminkatalysatoren hergestellten Schäumen.

10

Der frei steigende Schaum wurde in einem 200 x 200 x 200 mm Pappgefäß hergestellt. Während des Schaumbildungsprozesses wurden Kremzeit, Gelzeit und Klebfreizeit mittels eines Tech DAPS 290 F Gerätes zur Bestimmung der Steigrate vermessen. Die Steighöhe wurde mit Ultraschall bestimmt, die Temperatur mittels Thermoelementen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Messkurven sind in Fig. 1 (Druck in psi gegen Zeit in sec.) aufgetragen.

15

*Tabelle 2*

|    | Katalysator         | EMO   | DMCHA |
|----|---------------------|-------|-------|
| 20 | Steighöhe [mm]      | 212,4 | 201,4 |
|    | Steigzeit [s]       | 172,4 | 143,7 |
|    | Schwund [%]         | 0,8   | 0,9   |
|    | Max.Temperatur [°C] | 154,3 | 155,0 |
| 25 | bei [s]             | 442,5 | 367,9 |

25

Es zeigt sich, dass die Reaktion mit dem erfindungsgemäßen Katalysator EMO mit deutlich geringerer Einsatzmenge gegenüber der Reaktion mit DMCHA zeitlich verzögert abläuft, und eine längere Reaktionszeit erreicht wird. Trotzdem ist überraschend eine höhere Schaumausbeute zu beobachten. Umgerechnet auf eine 8 l Form würde dieses bei gleicher Einsatzmenge PUR-Polymer eine zusätzliche Schaummenge von 300-400 ml bedeuten. Die Klebfreizeiten sind in vergleichbarer Größenordnung.

30

Weiterhin wird bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ein niedriger Druckaufbau (Steigdruck) beobachtet (Fig.1). So wurde nach 239 sec bei Verwendung von N-Ethylmorpholin-N-oxid (EMO) ein Druckaufbau von 2,56 kPa (0,371 psi) beobachtet, bei einer maximalen Druckaufbaurate von 17,2 Pa/s (0,0025 psi/s),

erreicht nach 166 sec.. Während der Katalysator Dimethylcyclohexylamin (DMCHA) einen Druck von 3,42 kPa (0,496 psi) bei einer max. Druckaufbaurate von 24,8 Pa/s (0,0036 psi/s) nach 149 sec. lieferte. Die Messungen erfolgen mit dem Gerät FPM 2 der Firma Formal Messtechnik GmbH.

5

### **Herstellung eines Polyurethanschaums unter Verwendung von Triethylamin-oxid**

Es wurde ein PUR-Schaum hergestellt gemäß der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung, wobei als Katalysator unterschiedliche Mengen an Triethylamin-N-oxid eingesetzt wurden. Die Steighöhe in cm (H) und der Temperaturverlauf (T) in °C wurden gegen die Zeit in sec. aufgenommen und sind in Fig. 2 dargestellt. Eingesetzt wurden die Katalysatoren:

|    |                           |          |            |
|----|---------------------------|----------|------------|
| 15 | (1a) Triethylamin-N-oxid  | (TEAO-a) | 0,83 Teile |
|    | (1b) Triethylamin-N-oxid  | (TEAO-b) | 0,58 Teile |
|    | (2a) N-Ethylmorpholinoxid | (EMO-a)  | 0,6 Teile  |

Es zeigt sich, dass beide Katalysatoren zwar etwa gleich hohe Steighöhen liefern der Katalysator N-Ethylmorpholinoxid aber zeitverzögert wirkt und die Reaktionsmischung bei Verwendung von N-Ethylmorpholinoxid bei gleicher Reaktionszeit weniger Wärme entwickelt. Der Katalysator Triethylamin-N-oxid ist selbst bei geringerer Einsatzmenge reaktiver als N-Ethylmorpholinoxid oder Dimethylcyclohexylamin.

25

30

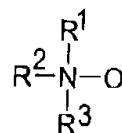
35

## Patentausprüche

- 5 I. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen durch Umsetzung von

  - (A) Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen mit
  - (B) Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, wobei zumindest einer der Katalysatoren
  - 10 (C) ein Aminoxid ist bzw. zumindest eine Aminoxid-Gruppe aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid zumindest eine Gruppe der allgemeine Formel (I) aufweist



20 worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> Teil eines oder mehrerer cyclischer Reste sein können und/oder Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefel enthalten können

25 3. Versfahren gemäß Anspruch 2, wobei zumindest ein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, unabhängig voneinander, für Ethyl, n- oder iso- Propyl oder n-, iso- oder tertiär- Butyl steht.

4. Versfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid mindestens einen an das Stickstoffatom gebundenen Rest mit  $\beta$ -Wasserstoffatom, insbesondere  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ , aufweist.

30 5. Versfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Triethylamin-N-oxid, N-Ethylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin-N-oxid, Diethyloctylamin-N-oxid, Dimethylcyclohexylamin-N-oxid, Ethylidicyclohexylamin-N-oxid, N,N,N',N'-Tetra-Ethyl-bisaminoethylether-di-N,N'-oxid, Diethycyclohexylamin-N-oxid und Diethylpiperzin-N-oxid.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid zu 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise zu 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht an eingesetzter Verbindung mit reaktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome im wesentlichen aus einem Polyether mit zumindest zwei freien Hydroxygruppen besteht.
- 10
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Metallsalze organischer Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden.
- 15
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Aminoxiden keine tertiären Aminkatalysatoren eingesetzt werden.
- 20
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Aminoxiden keine weiteren Polyurethan- / Polyharnstoff-Katalysatoren eingesetzt werden.
- 25
11. Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A), (B) und (C) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 enthaltend weiterhin eine oder mehrere Tensid-Verbindungen als Stabilisatoren, insbesondere Silikone.
- 30
13. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 oder 12 zur Herstellung von Polyurethanschäumen, Polyurethan - Klebstoffen oder Polyurethan- Be- schichtungen.

**Zusammenfassung**

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Aminoxiden als Katalysatoren und eine Zusammensetzung enthaltend ein Aminoxid, ein Polyisocyanat mit zumindest zwei Isocyanatgruppen und eine Verbindung mit zumindest zwei reaktiven Wasserstoffatomen.

10

15

20

25

30

35

40092228 - 04/1992